



TITLE:

# 光学活性有機ケイ素反応剤の固相合成と不斉合成への応用

AUTHOR(S):

杉野目, 道紀

---

CITATION:

杉野目, 道紀. 光学活性有機ケイ素反応剤の固相合成と不斉合成への応用. 2005

ISSUE DATE:

2005-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/84808>

RIGHT:

学術雑誌掲載論文の抜き刷り、出版社に著作権許諾が得られていないため未掲載。

# 光学活性有機ケイ素反応剤の固相合成と不斉合成への応用

(研究課題番号 14205126)

平成 14 年度～16 年度科学研究費補助金  
(基盤研究(A)(2)) 研究成果報告書

平成 17 年 5 月



研究代表者 杉野目 道紀  
(京都大学大学院工学研究科・教授)

# 光学活性有機ケイ素反応剤の固相合成と不斉合成への応用

(研究課題番号 14205126)

平成 14 年度～16 年度科学研究費補助金  
(基盤研究(A)(2)) 研究成果報告書

平成 17 年 5 月

研究代表者 杉 野 目 道 紀  
(京都大学大学院工学研究科・教授)

平成14年度～16年度科学研究費補助金  
(基盤研究(A)(2)) 研究成果報告書

目次

1. はしがき

2. 研究発表

3. 研究成果

4. 謝辞

## はしがき

本研究は、科学研究費補助金基盤研究(A)(2)の交付を受け、平成14年度から平成16年度にかけて行ったものである。交付を受けた研究経費の詳細は次の頁に示した。

本研究を立案した背景には、近年の光学活性有機化合物の精密合成手法に対する需要の急速な高まりがある。特に、医薬科学や材料科学の分野において、多種類の光学活性化合物を精密かつ迅速に合成する手法の開発が強く求められている。このような要求を満足するためには、これまでになかった新しい立体選択的反応や、多種類の光学活性化合物合成の共通の合成中間体として機能する、新反応剤の開発が必須である。また、反応操作の簡素化等まで含めた総合的な観点からは、固相合成法の利用が魅力的である。しかしながら、固相合成法に適用可能な不斉合成反応剤はあまり知られていないのが現状であり、固相合成に展開可能な新しい反応、反応剤の開発は有機合成における極めて重要な研究課題である。

平成13年に我々は、パラジウム触媒を用いた分子内ビスシリル化反応が固相合成に適用可能であり、この反応を含んだ数工程でポリマー担持光学活性アリルシランが高収率で得られることを見出し、報告した。またこのようにして得られたポリマー担持光学活性アリルシランとアルデヒドなどの求電子剤との反応は、極めて効果的なキラリティー転スファアを伴って進行し、新しい光学活性有機化合物を立体選択的に与えることも明らかにしている。

本研究では、上記の研究を背景に、効率的な固相合成に適用可能な触媒反応を探索すると共に、ケイ素化合物や、ケイ素と類似した性質を有するホウ素を含んだ新しい反応剤の開発を重点的に行った。一方で、ポリスチレンに代表される従来の固相とは異なる、新しい次世代の固相として強固ならせん構造を有するポリマーの立体選択的な合成についても研究を行った。

以下の報告のうち、研究成果の部は、研究期間内に印刷された学術論文をもつてかえさせていただくことにする。今後、本研究を通じて得られた成果を活かして、従来の機能をはるかに越える、新反応剤、新反応を開発すべく、研究を進める所存である。

研究代表者 杉野目 道紀 (京都大学大学院工学研究科・教授)

交付決定額（配分額）

（金額単位：千円）

	直接経費	間接経費	合計
平成14年度	14,700	4,410	19,110
平成15年度	10,100	3,030	13,130
平成16年度	8,400	2,520	10,920
総計	33,200	9,960	43,160

研究発表

(1) 学会誌等 (論文題目, 発表者, 誌名, 発行年, 巻, 頁)

1. 1,2-Azaboretidine Formation in the Reactions of (Boryl)(silyl)iminomethanes via Possible Generation of (Amino)(boryl)carbene Species

M. Suginome, T. Fukuda, Y. Ito

*J. Organomet. Chem.* **2002**, 643-644, 508. (Special issue dedicated to Prof. F. Mathey)

2. Nickel-Catalyzed Silaboration of Small-Ring Vinylcycloalkanes: Regio- and Stereoselective (E)-Allylsilane Formation via C-C Bond Cleavage.

M. Suginome, T. Matsuda, T. Yoshimoto, Y. Ito

*Organometallics* **2002**, 21, 1537-1539.

3. Bis(dialkylamino)cyanoboranes: highly efficient reagents for the Strecker-type aminative cyanation of aldehydes and ketones.

M. Suginome, A. Yamamoto, Y. Ito

*Chem. Comm.* **2002**, 1392-1393.

4. Palladium- and Nickel-Catalyzed Intramolecular Cyanoboration of Alkynes

M. Suginome, A. Yamamoto, M. Murakami

*J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6358-6359.

5. Enantioface-Selective Palladium-Catalyzed Silaboration of Allenes via Double Asymmetric Induction

M. Suginome, T. Ohmura, Y. Miyake, S. Mitani, Y. Ito, M. Murakami

*J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11174-11175.

6. Regio- and stereoselective synthesis of boryl-substituted allylsilanes via transition metal-catalyzed silaboration

M. Suginome, Y. Ito

*J. Organomet. Chem.* **2003**, 680, 43-50. (Special issue: Frontiers in Boron Chemistry)

7. Stereoselective Accesses to Enantioenriched Allyl-, Allenyl-, and Propargylsilanes via Si-Si Bond Activation by Palladium-Isocyanide Catalysts

M. Suginome, Y. Ito

*J. Organomet. Chem.* **2003**, 685, 218-229. (Special issue: A Half Century of Polysilane Chemistry)

8. New Look at Boron Enolate Chemistry: Aminative C-C Bond Formation Using Diaminoboron Enolate with Aldehyde

M. Suginome, L. Uhelin, M. Murakami

*Org. Lett.* **2004**, 6, 1167-1169.

9. Aminoboranes as "Compatible" Iminium Ion Generators in Aminative C-C Bond Formations

M. Suginome, L. Uhelin, M. Murakami

*J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13196-13197.

10. Synthesis and Reactions of Cyclic Silylboranes

M. Suginome, H. Noguch, T. Hasui, and M. Murakami

*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78, 323-326.

11. Stereoselective Synthesis of Highly Enantioenriched (E)-Allylsilanes by Palladium-Catalyzed Intramolecular Bis-Silylation: 1,3-Chirality Transfer and Enantienrichment via Dimer Formation

M. Suginome, T. Iwanami, Y. Ohmori, A. Matsumoto, Y. Ito

*Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 2954-2965.

12. Synthesis and Structural Analysis of Oligo(naphthalene-2,3-diyl)s

T. Motomura, H. Nakamura, M. Suginome, M. Murakami, Y. Ito

*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78, 142-146.

13. Palladium-Catalyzed Addition of Cyanoboranes to Alkynes Leading to Regio- and Stereoselective Synthesis of  $\beta$ -Boryl- $\alpha,\beta$ -unsaturated Nitriles

M. Suginome, A. Yamamoto, M. Murakami

*Angew. Chem.* **2005**, 44, 2380-2382.



14. ビスメタル化を利用した新規アリルシラン反応剤の精密合成：コンビナトリアルケミストリーとの接点

M. Suginome

*J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2002**, 60, 502.

15. ポリ（キノキサリン-2,3-ジイル）のらせん構造（Helical Structure of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s）

杉野目道紀

高分子 2004, 53 (12), 945.

(2) 学会発表 (演題, 発表者, 学会等名, 年月)

1. "Highly efficient Strecker-type aminative cyanation of aldehydes and ketones using bis(dialkylamino)cyanoboranes"

M. Suginome, A. Yamamoto, Y. Ito

American Chemical Society National Meeting, Boston, MA, USA, August 19–22 (2002).

2. "Cyanoboranes as New Tools for Cyanations in Organic Synthesis"

M. Suginome, A. Yamamoto, M. Murakami

Gratama Workshop 2003, Utrecht, The Netherlands, May 12-15 (2003).

3. "Enantioface-Selective Silaboration of Allenes Leading to the Synthesis of Enantioenriched  $\beta$ -Borylallylsilanes"

M. Suginome, T. Ohmura, M. Murakami

The 15th International Conference on Organic Synthesis, Nagoya, Japan, August 1-6 (2004).

4. "Palladium- and Nickel-Catalyzed Cyanoboration of Alkynes"

M. Suginome, A. Yamamoto, M. Murakami,

The 15th International Conference on Organic Synthesis, Nagoya, Japan, August 1-6 (2004).

5. "Aminoboranes as Efficient Iminium Ion Generators"

M. Suginome, L. Uehlin, M. Murakami

The 15th International Conference on Organic Synthesis, Nagoya, Japan, August 1-6 (2004).

6. アレン類のパラジウム触媒不斉シリルホウ素化による光学活性 $\beta$ -ボリルアリルシランの合成 日本化学会第 81 春季年会 2G4-02 2002 年 3 月 26-29 日

7. アミノシアノボランによるカルボニル化合物の Strecker 型アミネーティブシアノ化反応 日本化学会第 81 春季年会 3G6-05 2002 年 3 月 26-29 日

8. シアノボランを高効率シアノカップリング剤とするアルデヒドとアミン類の Strecker 型反応 日本化学会第 81 春季年会 3G6-06 2002 年 3 月 26-29 日
9. シリルボリルイミンの 1, 2-シリル転位による(アミノ)(ボリル)カルベン種の発生と分子内 C-H 挿入反応 日本化学会第 81 春季年会 2B2-28 2002 年 3 月 26-29 日
10. ビス(ジアルキルアミノ)シアノボランを用いたカルボニル化合物の Strecker 型アミネーティブシアノ化反応 第 49 回有機金属化学討論会 B208 2002 年 9 月 12-13 日
11. 触媒的ビスメタル化が拓くアリルシラン化学の新展開 第 7 回ケイ素化学シンポジウム 2002 年 11 月 25-26 日
12. 二重不斉誘起を利用した末端アレンの不斉シリルホウ素化 日本化学会第 83 春季年会 2G4-27 2003 年 3 月 18-21 日
13. 遷移金属触媒を用いたアセチレンの分子内シアノホウ素化反応 日本化学会第 83 春季年会 4G5-12 2003 年 3 月 18-21 日
14. アミネーティブ C-C 結合形成: ジアミノボロンエノラートとアルデヒドの反応による $\beta$ -アミノケトン合成 日本化学会第 83 春季年会 1G6-25 2003 年 3 月 18-21 日
15. 環状シリルボランの合成と反応 日本化学会第 83 春季年会 3F4-33 2003 年 3 月 18-21 日
16. アレンのエナンチオ面選択的シリルホウ素化 第 50 回有機金属化学討論会 PB221 2003 年 9 月 28-30 日
17. アレンのエナンチオ面選択的シリルホウ素化による光学活性 $\beta$ -ボリルアリルシランの合成 第 8 回ケイ素化学協会シンポジウム P48 2003 年 10 月 17-18

日

18. シアノボランの化学：新反応探索と合成化学的利用 ■ 21世紀COE「京都大学化学連携研究教育拠点」化学研究所 有機元素化学セミナー 2004年1月19日

19. パラジウム触媒を用いたアルキンの分子間シアノホウ素化反応 日本化学会第84春季年会 2B1-03 2004年3月26-29日

20. パラジウム触媒による末端アレンのエナンチオ面選択的シリルホウ素化 日本化学会第84春季年会 3B8-06 2004年3月26-29日

21. 効率的イミニウムイオン発生剤としてのアミノボランの利用： $\beta$ -アミノエステルの簡便合成 日本化学会第84春季年会 3K2-10 2004年3月26-29日

22. 光学活性キラル高分子の合成戦略-最近の展開- 第53回高分子討論会 2E08ILR 2004年9月15-17日

23. ケイ素-ホウ素結合の活性化を鍵とする新触媒反応 第54回錯体化学討論会 S1-05 2004年9月23-25日

24. アルキンの触媒的シアノホウ素化反応 第51回有機金属化学討論会 B103 2004年10月22-23日

25. パラジウム錯体による2-ハロキノリン-3-イル金属のオリゴメリゼーション 日本化学会第84春季年会 1B1-42 2004年3月26-29日

26. シアノボランの遷移金属触媒反応 Organometallic Seminar XXXI (触媒学会有機金属研究会主催) 2004年12月6日

27. アミノボランをイミニウムイオン発生剤とするアルデヒド、アミン、求核剤の3成分連結反応 日本化学会第85春季年会 1B6-31 2005年3月26-29日  
パラジウム触媒を用いるアレン類の分子内シアノホウ素化反応 日本化学会第

85 春季年会 1E2-33 2005 年 3 月 26-29 日

28. アルキンのパラジウム触媒シアノホウ素化反応の機構 日本化学会第 85 春季年会 1E2-34 2005 年 3 月 26-29 日

29. “反応剤制御”に基づいたキラル末端アレンの不斉シリルホウ素化 日本化学会第 85 春季年会 2A6-31 2005 年 3 月 26-29 日

30. アルケンの遷移金属触媒分子内シリルホウ素化 日本化学会第 85 春季年会 2A6-32 2005 年 3 月 26-29 日

31. 光学活性誘起ニッケル錯体を開始剤とする 1,2-ジイソシアノベンゼンの不斉リビング重合 日本化学会第 85 春季年会 3B1-13 2005 年 3 月 26-29 日

32. クロスカップリング法によるらせん状オリゴ (キノリン-2,3-ジイル) の合成 日本化学会第 85 春季年会 3B1-50 2005 年 3 月 26-29 日

(3) 出版物 (担当章題目, 著者名, 書名, 出版社名, 年, 頁)

1. Bis-Silylation and Silaboration: Efficient Accesses to New Organosilicon Reagents for Organic Synthesis.

M. Suginome, Y. Ito

有機合成 創造の軌跡 126 のマイルストーン (化学同人) 2002, pp. 194-195.

2. Synthesis of oligomeric and polymeric materials via palladium-catalyzed successive migratory insertion of isonitriles.

Y. Ito, M. Suginome

In *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Ed. E. Negishi, Wiley, New York, 2002, Vol. 2, pp. 2705-2712.

3. Palladium-catalyzed or -promoted oxidation via 1,2- or 1,4-elimination: oxidation of silyl enol ethers and related enol derivatives to  $\alpha,\beta$ -unsaturated enones and other carbonyl compounds.

Y. Ito, M. Suginome

In *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Ed. E. Negishi, Wiley, New York, 2002, Vol. 2, pp. 2873-2879.

4. Transition Metal-Mediated Polymerization of Isocyanides

M. Suginome, Y. Ito

*Adv. Polym. Sci.* **2004**, 171, 77.

5. Isocyanides and Related Compounds

M. Suginome, Y. Ito

In *Science of Synthesis* Vol. 19, Thieme, Stuttgart, 2004, 445-530.

6. 「オレフィン, アセチレンのヒドロホウ素化」 「オレフィン, アセチレンのヒドロシリル化」 「オレフィン, アセチレンのヒドロメタル化」 「炭素-炭素不飽和結合のビスメタル化」

杉野目道紀

有機合成のための触媒反応 103, 檜山・野崎編, 東京化学同人, 2004, pp. 112-119.